

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-301408

(43)Date of publication of application : 08.12.1988

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
// C08K 9/02
C08K 9/02
C09J 3/00

(21)Application number : 62-138355

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1987

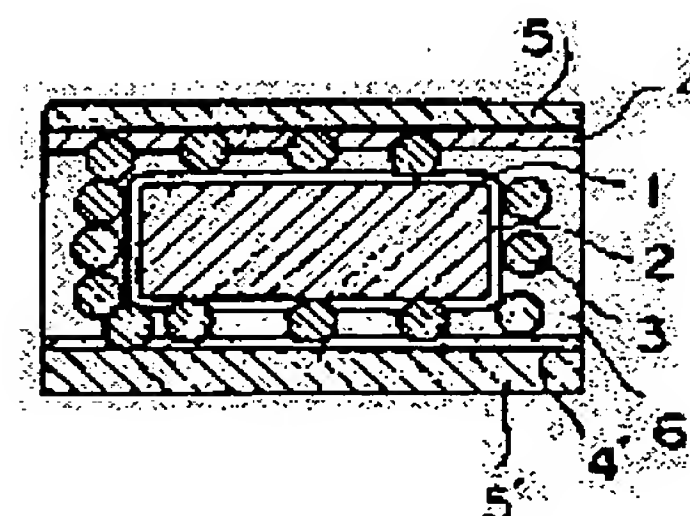
(72)Inventor : TSUKAGOSHI ISAO
YAMAGUCHI YUTAKA
NAKAJIMA ATSUO

(54) CONDUCTIVE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the reliability of connections by adhering metallic particles additionally on the surface of macromolecular nuclei of conductive particles substantially coated with a thin metallic layer.

CONSTITUTION: As for the material for a macromolecular nucleus 1 various plastics such as epoxy resin or rubber materials such as styrene-butadiene rubber and natural macromolecular materials such as cellulose can be used. As for the element for a metallic thin layer 2 and a metallic particle 4 Ni, Ag, Au, Sn, Cu can be used basing upon the conductivity and the corrosion resistivity. To adhere the metallic particles 3 to metal coated particle, after treating the surface of both or one kind of particles with chelating agent such as EDTA or coupling agent of various kinds such as silan, aluminum or titanium and dilute solution of adhesive agent both kinds of particles are mixed and adhered to each other. Thereby the contact area of the macromolecular nucleus can be enlarged to improve the reliability of connections.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号
第2504057号

(45)発行日 平成8年(1996)6月5日

(24)登録日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/00		7244-5L	H 0 1 B 1/00	G
C 0 8 K 9/02			C 0 8 K 9/02	
C 0 9 J 9/02			C 0 9 J 9/02	
H 0 1 B 1/00		7244-5L	H 0 1 B 1/00	C
1/22			1/22	D
発明の数1(全 5 頁)				
(21)出願番号	特願昭62-138355		(73)特許権者	999999999
(22)出願日	昭和62年(1987)6月2日			日立化成工業株式会社
(65)公開番号	特開昭63-301408			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43)公開日	昭和63年(1988)12月8日		(72)発明者	塚越 功
				下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
			(72)発明者	山口 豊
				下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
			(72)発明者	中島 敦夫
				下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
			(74)代理人	弁理士 廣瀬 章
			審査官	辻 徹二
			(56)参考文献	特開 昭61-77278 (J P, A)

(54)【発明の名称】 導電性粒子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】加圧もしくは加熱加圧下で変形性を有する高分子核材の表面が金属薄層により実質的に覆われてなる粒子の表面に、さらに前記金属薄層に接して金属粒子が付着形成されてなることを特徴とする導電性粒子。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は集積回路、液晶パネルあるいはEL表示パネル等の回路端子と、必要とする他の電気部材との回路との間を電氣的に接続するに適した導電性接着剤に用いられる導電性粒子に関する。

(従来の技術)

導電性粒子は、プラスチックや接着剤等のマトリックス中に充填して、静電破壊防止用、電磁波シールド用および回路の接続用等に多用されている。これらの導電

性粒子はカーボンブラックや金属粒子が古くから用いられており、最近では雲母、ガラス、セラミック等の無機材料やプラスチックやゴム等の高分子を核材とし、この表面にたとえばめっき法などにより金属薄層を形成する試みもなされるようになってきた。この金属薄層を形成する方法によれば、金属の使用量が少なく省資源に有効であり、比重も小さくすることが出来、またマトリックスと混合し易い等の特長を有する。

本発明者らは先に、高分子核材の表面が金属薄層により実質的に被覆されてなる導電性粒子（以下被覆粒子）を用いた回路の接続材料について提案した（特願昭61-31088号）。この方法によれば、導電性粒子は回路接続時の加圧あるいは加熱加圧により、回路間あるいは導電性粒子相互間で押しつけるように適度に変形するために十分な接触面積が得られることや、高分子核材は剛性や

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3

熱膨張収縮特性が金属粒子に較べて接着剤の性質に極めて近いこと等から温度変化に対する追随性を有するので接続信頼性が著しく向上した。

ここで温度変化に対する追随性とは温度変化時における接着剤の熱膨張収縮に対し導電性粒子も接着剤の変化に近似して膨張収縮することをいう。

すなわち従来の金属粒子の熱膨張率は接着剤に較べて一般的に1桁程度小さい為、たとえば高温時においては金属粒子の膨張量は接着剤に較べて少なく接続回路間隙の変化に対して追随性が無いので回路への金属粒子の接触面積や接触点数が減少し接続抵抗の増加や導通不良を生じる。

(発明が解決しようとする問題点)

上記先願発明は、多くの回路に対して優れた接続信頼性を示すが、回路の表面がCr, Alおよび半田などの場合に接続抵抗、特にその初期抵抗が高く、接続部の信頼性が不足する場合があります、またICの回路上への搭載の場合には熱放散性にも劣ること等が最近わかってきた。

上記問題点について検討したところ、前者の場合の回路表面は水分等の吸着層や酸化層などの汚染層を形成し易く、被覆粒子では接続時に高分子核体が軟化変形するため、回路表面の数Å~数百Åに存在する汚染層を突き破ることができず純金属との接触が十分に得られないことが原因であることがわかった。また後者については、高分子核材に較べて熱伝導性に優れる金属が薄層であるためと考えられる。

本発明はかかる状況に鑑みなされたものであり、接続信頼性にすぐれた導電性粒子を提供せんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、高分子核材の表面が金属薄層により実質的に被覆されてなる被覆粒子の表面に、更に金属粒子を付着形成してなる導電性粒子に関する。

以下本発明を実施例を示した図面を参照しつつ説明する。

第1図および第2図は本発明になる導電性粒子を示す断面模式図であり、高分子核材1の表面に金属薄層2よりなる被覆層を有し、さらにその表面に金属粒子3を付着形成してなるものである。

本発明になる導電性粒子は球状や卵形あるいは、断面が概略角状を示す立方体、長方体、円柱状および台垂状などの形状とすることが出来る。

被覆粒子と金属粒子3の粒径の関係は第1図のように金属粒子3の方が小さいことが回路への接触点数が増加することから好ましいが、両者の粒径が略同等程度まで構成することが可能である。金属粒子の方が大きな場合は、回路接続時に接続すべき回路間においてスペーサー的に作用するので、被覆粒子の特徴が発現し難く好ましくない。金属粒子3の被覆粒子への付着数は1個以上が可能である。

4

しかしこの場合においても回路への接触点数が増加することから、第1図のように実質的に全表面に金属粒子を構成することが好ましい。同じ理由から、金属粒子3は第3図のように表面に無数の突起を有することが好ましい。この場合金属粒子3が被覆層2及び回路の汚染層4へ十分に食い込み易いので、接触面積の増加により良好な付着状態を得ることができる。

被覆粒子への金属粒子3の付着方法としては、双方もしくは一方の粒子をEDTA等のキレート剤やシラン、アルミ、チタン等の各種カップリング剤および接着剤の希薄溶液で表面処理後に両者を混合付着させる方法が一般的である。また双方の粒子を混合し、加熱もしくは加熱加圧することによっても付着粒子を得ることが可能であり、また第3図のような金属粒子が突起を有する場合であると単なる加圧のみでも十分な付着状態が得られる。

本発明にかかる構成材料について以下説明する。

被覆粒子3は高分子核材1の表面が金属薄層2より実質的に被覆されてなる、粒子径が1~50μmの粒子をその基本とする。高分子核材1は完全な充実体、内部に気泡を有する発泡体、内部が気体からなる中空体、小粒子の集まりにより核材を形成する凝集体などのいずれでも良く、これを単独もしくは複合して用いることが出来る。

高分子核材の形状はほぼ球状が代表的であるが、その形状については特に問わない。

当分子核材1の材質としては、ポリスチレンやエポキシ樹脂などの各種プラスチック類またはスチレンブタジエンゴムやシリコンゴム等のゴム類およびデンプンやセルロース等の天然高分子類があり、これらを主成分として架橋剤や硬化剤および老化防止剤などの添加剤を用いることが出来る。

これら高分子核材は既にクロマトグラム用充填剤、標準粒子、化粧品用途などに、たとえば東洋曹達工業(株)、日本合成ゴム(株)、トーレ(株)、鐘紡(株)などから市販されており入手可能である。

金属薄層2は導電性を有する各種の金属、金属酸化物、合金等が用いられる。

金属元素の例としては、Zn, Al, Sb, Au, Ag, Sn, Fe, Cu, Pb, Ni, Pd, Ptなどがあり、これらを単独もしくは複合して用いることが出来、さらに特殊な目的たとえば硬度や表面張力の調整および密着性の改良などのためにMo, Mn, Cd, Si, およびCrなどの他の元素や化合物なども添加できる。導電性と耐腐食性から、Ni, Ag, Au, Sn, Cuが好ましく適用でき、これらはまた単層もしくは複層以上としても形成可能である。

これらを用いて被覆層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタリング法、イオンフレーティング法、溶射法などの乾式法や、めっき法などが適用できるが、湿式の分散系によることから均一厚みの被覆層を得ることの出来る無電解めっき法が好ましい。被覆層の厚みは0.01

5

～5 μm 程度が適用できるが、0.05～1.0 μm が好ましい。ここで厚みはたとえば金属下地層のある場合はその層をも含むものとする。

被覆層の厚みが薄いと導電性が低下し、厚みが増すと回路接続時における高分子核材の変形が起り難いことから回路への接触面積が減少するので好ましくない。被覆粒子3の粒径は0.5～50 μm が適用可能である。0.5 μm 以下では充填粒子数が多くなり回路との接着面積が実質的に減少するために回路との接触性が低下し、50 μm 以上では粒子が隣接回路間に存在した時に絶縁性が失なわれるので接続部材の分解能の向上をはかる上で好ましくない。粒子は接続部材中に独立もしくは凝集して存在することが出来る。

金属粒子4は粒子径0.01～50 μm であり、回路接続時において高分子核材1より剛性が高く耐腐食性に優れた粒子より選択される。粒子径が0.01 μm 以下では、回路表面の汚染層を突き破る能力に欠けるので本発明の実施に不適であり、粒子径50 μm 以上では隣接回路間に粒子が存在した時に絶縁性が失なわれるので好ましくない。好ましい粒子径の範囲は0.03～30 μm である。金属粒子の形状についてはほぼ球状であることが好ましいが特に規定しない。特に好ましい形状は粒子の表面に突起物や凹凸を有するものであり、この形状および剛性の高さにより回路表面の汚染層への食い込み能力が増加する。

これらの金属粒子としては、Zn, Al, Sb, U, Cd, Ga, Ca, Ag, Co, Sn, Se, Fe, Cu, Tn, Pb, Ni, Pd, Be, Mg, Mnなどがあり、これらを単独もしくは複合して用いることが可能である。またこれらの金属はめっき等により2層以上の構成とすることも可能である。上記金属粒子では、耐腐食性に優れかつ入手が容易であることから、Ni, Ag, Auが好ましく適用できる。また本発明の変形性を有しない粒として、上記した金属粒子の他に接続時の剛性が高分子核材よりも高く被覆粒子に較べて変形し難い組成物、たとえばガラス、セラミック、アルミナ等の無機物や高剛性の高分子材料などを核材とし、その表面を金属めっき等により導電性被膜を形成した粒子を用いることも可能である。

(作用)

本発明になる各種構成材料の使用について、本発明になる導電性粒子を用いた回路の接続を例にとり第5図～第4図を参照しながら説明する。

被覆粒子は、金属2が薄層であるために加圧、加熱および加熱加圧により接触面に押しつけるように適度に変形し接触面積を大きく保つことができる。また、金属が薄層であることから熱膨張率をマトリックス6と近似させることが可能であり温度変化に対する追随性を向上することができ、接続信頼性が著しく向上する。

金属粒子3は被覆粒子に較べて剛性が高く軟化および変形性を有しないので、たとえば回路表面の金属酸化層などの汚染層4に食いこんで接触するので汚染層を含む

(3)

特許2504057号

6

各種回路に対して優れた導電性が得られることから信頼性が向上する。

すなわち本発明による導電性粒子は表面の金属粒子が接触界面の面積を増加しまた熱伝導率を低下させ、被覆粒子は金属粒子の熱や応力による歪みを吸収する緩衝材として作用し、さらに金属粒子は被覆粒子に付着していることからこれらの作用が効率よく得られる。

(実施例)

以下本発明を実施例により説明する。

10 実施例1～4および比較例1～3

(1) 被覆粒子の作製

高分子核材として、ユニベックスCタイプ(球状フェノール樹脂、ユニチカ(株)商品名)を分級して平均粒径25 μm (フルイの20 μm オン30 μm パス)の粒子を得た。

この粒子を用いて以下の方法により、Ni0.5 μm /Au0.02 μm となるように無電解めっきをおこなった。

(イ) 前処理

20 上記高分子核材をメチルアルコール中で強制的に攪拌して、脱脂および粗化を兼ねた前処理を行ない、その後濾過によりメチルアルコールを分離した。

(ロ) 活性化

次にサーキッドプレップ3316(PdCl+HCl+SnCl₂系の活性化処理液、日本エレクトロプレーティングエンジニアーズ(株)製商品名)中に分散し、25℃～20分間の攪拌により活性化処理をおこなった。この後水洗、濾過を行なった。

(ハ) 無電解Niめっき

30 活性化処理後の粒子をブルーシューマー(無電解Niめっき液、浴能力300 $\mu\text{dm}^2/\text{l}$ 、日本カニゼン(株)製商品名)液中に浸漬し90℃～30分間強制攪拌を行なった。所定時間後水洗した。めっき液量は粒子の表面積から算出した。

(ニ) 無電解Auめっき

40 以上で得られたNi被覆粒子の表面に、Auの置換めを行なった。めっき液はレクトロレスプレップ(無電解Auめっき液、日本エレクトロプレーティングエンジニアーズ(株)製商品名)であり、90℃～30分間のめっき処理を行ないその後で水を用いてよく洗浄し、ついで90℃～2時間の乾燥を行なった。

(2) 金属粒子

下記グレードを用いた。メーカーは両者ともにインコ(株)である。Ni123(粒径3～7 μm 、比表面積0.34 m^2/g)、Ni255(粒径2～3 μm 、比表面積0.68 m^2/g)

(3) 導電性粒子の作製

下記により被覆粒子と金属粒子とを付着させて導電性粒子を得た。

50 A法…被覆粒子と金属粒子とを体積比で50対50とし、厚み2mmのガラス板間に挿んで120℃～10 kg/cm^2 ～1分間の加熱加圧を行なった。この粒子を風力分級機アキュアカ

ット（日本ドナルドソン（株）製）を用いて、未付着粒子を除去し、粒径範囲20～30 μ mの導電製粒子を得た。
B法…コロネートL（多官能ポリイソシアネート、日本ポリウレタン（株）製商品名）の0.1%酢酸エチル溶液中で被覆粒子を浸漬攪拌後に、酢酸エチルを風乾除去した。この後被覆粒子と金属粒子とを体積比で50対50となるように混合し、ミキシングドライヤーOMS-0（分散流動乾燥機、田中化学機械（株）製商品名）により100 *

接着剤
配合

クレイトン G-1650（スチレン
フタジェン-スチレン型ブロッ
クポリマー、シェル化学製商品
名……………60重量部
クリアロン P-120（水添テル
ペン樹脂、安原油脂製商品名）
……………40重量部
トルエン……………400重量部

（5）回路の接続

ライン巾0.1mm、ピッチ0.2mm、厚み35 μ mのCu回路を有する全回路巾100mmのフレキシブル回路板（FPC）に、接着巾3mm長さ100mmに切断した接続部材を載置して150-2kg/cm²-5秒の加熱加圧により、接続部材付のFPCを得た。

その後セバレータを剥離して、他の同一ピッチを有する透明導電ガラス（Cr回路、ガラス厚み1.1mm）と顕微鏡下で回路の位置合わせを行ない、150℃-30kg/cm²-20秒間の加熱加圧により回路の接続を行なった。なお酸化層を有する回路とするために、FPCおよびCr回路を露出した状態で100℃-2時間の加熱処理後に回路の接続をおこなった。

（6）評価方法

上記により得た回路の接続体の熱衝撃試験前後の接続抵抗の測定結果を表1に示した。

接続抵抗の測定はマルチメータ（TR-6877、アドバンテスト社製）により行ない1試料500点の接続抵抗の平均値で表示した。熱衝撃試験は-40℃/30分 \leftrightarrow 100℃/30分を1サイクルとして300サイクルおこなった。

なお隣接回路間の絶縁抵抗はいずれも10⁹Ω以上と良好であった。

（7）結果

各実施例とも表面酸化層を有する回路に対して良好な初期および熱衝撃試験後の接続抵抗を示すことがわかった。熱衝撃試験は信頼性評価の中でも最苛酷試験である

*℃-1時間攪拌してイソシアネート薄層により金属粒子を被覆粒子の表面に付着させた粒子を得た。

（4）接続部材の作製

上記により得た導電性粒子を、下記接着剤中に2体積%（固形分比）混合分散し、バーコータによりセバレータ（ジリコーン処理ポリエステルフィルム）上に塗布し、100℃-5分間の乾燥により厚み40 μ mの接続部材を得た。

ことから、良好な信頼性有することがわかる。

それに対して比較例1では、初期抵抗が高いことから回路の酸化層が悪影響を及ぼしていることがわかる。

しかしながら熱衝撃試験後の抵抗変化は比較的少ない。

30 また比較例2～3では、初期抵抗は良好であるが熱衝撃試験後の抵抗変化は大きい。

この理由は、熱衝撃試験における接着剤層の膨張収縮に対し金属粒子の熱膨張率が小さなことから、回路の熱膨張に対し追随性を示さないためと考えられる。

実施例5～6

実施例1～2の接続部材を用いて、実施例1～6と同様な回路の接続と評価をおこなった。

ただし、FPC回路は表面に厚さ3 μ mの半田めっき（融点154℃）品を用いた。

40 結果を表1に示すが良好な初期および長期信頼性を示した。この接続部の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、FPC側では金属粒子は半田めっき中に食い込み合金化していた。また回路間には被覆粒子により連結された被覆粒子と回路間には金属粒子が存在していた。

さらにCr回路面の接続部材を溶剤により除去し観察したところ、接続前の回路面に比較して荒れが目立った。接続時の加熱加圧により金属粒子はCr回路面に食い込んで接続されていたとみられる。

表 1

No	導電性粒子			接続抵抗(Ω)	
	被覆粒子	金属粒子	付着方法	初期	熱衝撃300℃後
実施例1	PF/Ni/Au	Ni123	A	10	15
// 2	//	//	B	12	16
// 3	//	Ni255	A	8	10
// 4	//	//	B	6	8
比較例1	//	—	—	100	120
// 2	—	Ni123	—	8	200
// 3	—	Ni255	—	5	180
実施例5	PF/Ni/Au	Ni123	A	8	10
// 6	//	//	B	8	11

(発明の効果)

以上詳述したように本発明における導電性粒子は、高分子核材の表面が金属薄層により実質的に被覆されている被覆粒子の表面に金属粒子を付着せしめたことにより次の効果がある。

(1) 接触材料の表面の酸化層などの汚染層を突き破って接触することが可能である。そのため回路の接続材料とした場合には適用回路の種類を選ばずに広範囲の回路

(5)

特許2504057号

10

に対して適用できる。

(2) 核となる高分子核材は温度変化に対する追随性にすぐれ、また加熱加圧等により変形性を有するので接触面積を大きく保つことができることと合わせて、接続信頼性を大きく向上できる。

(3) 効果的に導電性を発現できることから、マトリックス中への添加が少量でも目標とする導電性が得られるので、機械的強度などのマトリックスの物性低下が少ない。

10 (4) 熱放散特性に優れた導電性粒子となりうる。

【図面の簡単な説明】

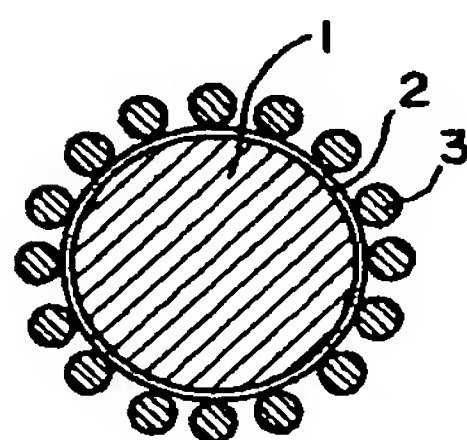
第1図および第2図は、本発明になる導電性粒子を示す断面模式図、第3図および第4図は本発明になる導電性粒子を用いた回路の接続状況を示す断面模式図である。

符号の説明

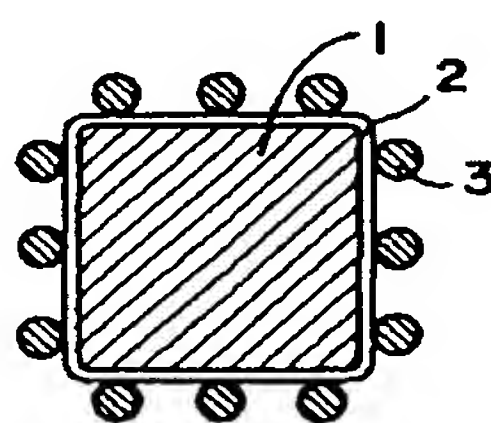
- 1……高分子核材、2……金属薄層
- 3……金属粒子、4……汚染層
- 5……回路、6……マトリックス

20

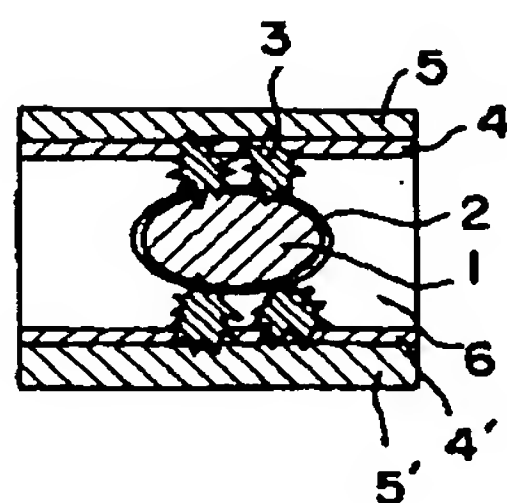
【第1図】



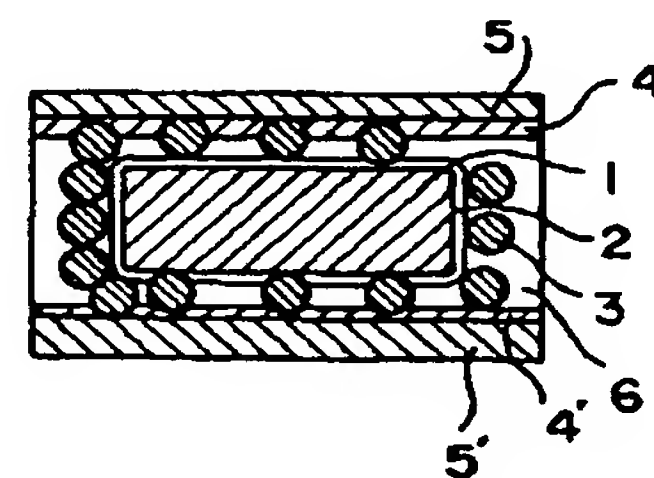
【第2図】



【第3図】



【第4図】



- 1. 高分子核材
- 2. 金属薄層
- 3. 金属粒子
- 4. 汚染層
- 5. 回路
- 6. マトリックス